

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 41 26 461 A 1

⑯ Int. Cl. 5:

C 01 B 33/34

C 09 B 67/02

C 09 D 17/00

C 08 J 3/20

G 11 B 7/24

// C 09 B 7/00.29/00.

47/00.23/00.44/00.

55/00.21/00.19/00.

11/28

⑯ Aktenzeichen: P 41 26 461.4

⑯ Anmeldetag: 9. 8. 91

⑯ Offenlegungstag: 11. 2. 93

Translation attached

⑯ Anmelder:

Hoppe, Rainer, 2054 Geesthacht, DE

⑯ Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnoild, A.,
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.; Goldbach, K.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Aufenanger, M., Dipl.-Ing.;
Klitzsch, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑯ Erfinder:

Hoppe, Rainer, 2054 Geesthacht, DE; Wöhrl, Dieter,
Prof. Dr., 2800 Bremen, DE; Schulz-Ekloff, Günther,
Prof. Dr., 2804 Lilienthal, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Farbstoffbeladenes anorganisches Molekulsieb. Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als
Pigment oder Material für die optische Datenspeicherung

⑯ Die Erfindung betrifft farbstoffbeladene anorganische
Molekulsiebe mit mindestens einem irreversibel in die
Hohlräumstruktur eingebauten wasserunlöslichen organi-
schen Farbstoff mit einer Molekülgroße, die höchstens der
Größe der Hohlräume des Molekulsiebes entspricht und
größer ist als dessen freier Porendurchmesser, sowie ein
Verfahren zu ihrer Herstellung.
Diese Molekulsiebe können sowohl als Pigmente in Farben
und Kunststoffen als auch als optische Datenspeichersub-
stanzen für WORM- und EDRAW-Speicher eingesetzt wer-
den.

DE 41 26 461 A 1

DE 41 26 461 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein farbstoffbeladenes anorganisches Molekularsieb, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Pigment oder Material für die optische Datenspeicherung.

5 Molekularsiebe, die Metallsalze als fargebende Komponenten enthalten, sind seit langem unter dem Namen "Ultramarinfarbstoffe" bekannt (Deutsches Reichspatent Nr. 1. 1877). Sie werden beispielsweise durch Erhitzen von Zeolith-Molekularsieben mit Alkalimetallsulfiden in nichtoxidierender Atmosphäre und anschließend in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen über 300°C hergestellt (siehe z. B. JP-A-54-1 42 238 und JP-A-55-0 71 762).

10 Organische Farbstoffe werden in der Regel durch Behandeln von farblosen Molekularsieben mit Farbstofflösungen auf die Molekularsiebe aufgebracht (siehe z. B. JP-A-63-0 17 217; JP-A-53-0 22 094 und JP-A-75-0 08 462). Dabei besteht insbesondere bei wenig an das Molekularsiebgerüst adsorbierten neutralen Farbstoffen die Gefahr, daß diese bei Zugabe von Lösungsmitteln wieder von dem Molekularsieb abgewaschen werden.

15 Insbesondere für die Herstellung spezieller Zeolith- oder Silicium-Molekularsiebe sind auch Verfahren bekannt, bei denen wasserlösliche basische organische Farbstoffe als synthesesteuernde Additive zur Reaktionslösung zugesetzt werden (US-PS 40 18 870; GB-PS 14 53 115; US-PS 45 82 693). Da in der Regel sehr sperrige Triphenylmethanfarbstoffe eingesetzt werden, die durch Oberflächenadsorption die Bildung unerwünschter Zeolithe bzw. Silicium-Molekularsiebe unterdrücken und so die Synthese spezieller Zeolithe bzw. Silicium-Molekularsiebe ermöglichen, ist ein Einbau in die Hohlräumstruktur der erhaltenen Molekularsiebe nicht zu beobachten.

20 Eine andere Möglichkeit zur Synthese spezieller Zeolithoder Silicium-Molekularsiebe ist der Einsatz von Templaten, die in der wäßrigen Reaktionslösung gelöst werden. Als Template verwendet man in der Regel quartäre Ammoniumsalze (EP-PS 02 31 018), die als Zentren für die zu bildenden Hohlräume fungieren. In der US-PS 40 18 870 wird aber auch der Einsatz von Methylblau und Acriflavin, beides wasserlösliche basische organische Farbstoffe, als Template beschrieben. Um Molekularsiebe mit freien Poren und Hohlräumen zu erhalten, werden die in den Hohlräumen der erhaltenen Molekularsiebe eingeschlossenen organischen Templatverbindungen abgebrannt.

25 Insbesondere Zeolithe und zeolithähnliche Materialien werden heute nicht mehr nur als Molekularsiebe verwendet, sondern finden beispielsweise breite Anwendung in der heterogenen Katalyse. Ungefärzte Zeolithe dienen neben TiO₂ als Füllstoff in der Papierherstellung (EP-A-02 57 304) oder als Streckmittel für Dispersionsfarben (US-PS 45 10 254; JP-A-59-1 33 265).

30 Als in Lacken und Dispersionsfarben einsetzbare Pigmente können an anorganische Träger adsorbierte Färbermittel verwendet werden (JP-PS-75-0 08 462). Bei diesen Pigmenten handelt es sich oft um mit basischen Farbstoffen beladene Zeolithe und zeolithähnliche Materialien.

35 Beim Einsatz dieser Pigmente ist es notwendig, die Zusammensetzung der Farbe so zu wählen, daß das Farbpigment in dem verwendeten Lösungsmittel unlöslich ist, einheitlich sedimentiert, was insbesondere bei Mischfarben von Bedeutung ist, und nicht mit dem umgebenden Medium reagiert.

40 Dadurch werden viele für die Farbherstellung interessante Lösungsmittel ausgeschlossen und die Möglichkeiten der Mischfarbenherstellung unter Verwendung der beschriebenen Pigmente stark eingeschränkt.

Organische Farbstoffe lassen sich auch für die optische Datenspeicherung nutzen. Man unterscheidet dabei irreversible Datenspeicherung (WORM = Write-Once-Read-Many) und reversible Datenspeicherung (EDRAW = Erasable-Direct-Read-After-Write). Während optische Datenspeicher vom WORM-Typ bereits bekannt sind, konnten reversible optische Datenspeicher (photochrome Systeme) bisher nur mit ungenügender Zyklenzahl (10^2 bis 10^3 weniger als bei magnetischen Speichermedien) getestet werden. Der Einsatz von "Spectral-Hole-Burning" bei 4K führte bisher ebenfalls nicht zu nennenswerten Verbesserungen auf dem Gebiet der optischen EDRAW-Speicher (H. Dürr, Angew. Chem. 101, 427 (1989)).

45 Die für die irreversible Datenspeicherung (WORM) geeigneten Farbstoffe lassen sich durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge und Energie zerstören. Dies führt im Trägermaterial zur Bildung von Löchern, Blasen, Beulen oder photochromen Farbwechseln, was zu einer Veränderung des Reflexionsverhaltens und damit zur Detektierbarkeit dieser Stellen führt (siehe M. Emmelius et al., Materialien für die optische Datenspeicherung, Angewandte Chemie, 101, 1475 (1989)). In diesen farbstoffhaltigen optischen Datenspeichern vom WORM-Typ werden Polymere als Wirt für die Farbstoffmoleküle genutzt.

50 Da Datenspeicher vom WORM-Typ am geeignetsten zur Archivierung von Daten eingesetzt werden, sollten diese Speicher eine lange Lebensdauer und eine hohe Zuverlässigkeit bei der Datenwiedergabe aufweisen. An farbstoffhaltige optische Datenspeicher vom WORM-Typ werden deshalb die folgenden Anforderungen gestellt:

- 60 - Lichtstabilität.
- Stabilität gegen "Ausfransen" des Informationsflecks.
- Stabilität gegen Photokorrosion.

Ursachen für Stabilitätsmängel sind lokale Überhitzungen, radikalische Reaktionen und Reaktionen des Farbstoffs mit dem Trägermaterial.

65 An reversible farbstoffhaltige optische Datenspeicher (EDRAW-Typ) werden die folgenden Anforderungen gestellt:

- Lichtstabilität.

- hohe Zyklenzahl bei Schaltermolekülen.
- Stabilität gegen Ausbleichen, "Ausfransen" des Informationsflecks, Photokorrosion.
- Konformationsstabilität.

Ursachen für Stabilitätsmängel sind auch hier für die in der Forschung erprobten EDRAW-Speicher lokale Überhitzungen und radikalische Reaktionen, sowie Reaktionen angeregter Farbstoffmoleküle mit anderen Farbstoffmolekülen im Grundzustand oder mit der Polymermatrix, was zu irreversiblen Veränderungen des Farbstoffs führt.

An den Wirt für die Farbstoffmoleküle in den farbstoffhaltigen EDRAW-Speichern werden deshalb die folgenden Anforderungen gestellt:

- hohe Wärmeformbeständigkeit.
- höchste Dimensionsstabilität bei der Herstellung.
- mechanische Steifigkeit.
- kein Quellen und Schrumpfen.
- Transmission im sichtbaren, ultravioletten und nahen Infrarotbereich (NIR-Bereich: 700 – 1100 nm).
- Reinheit und optische Homogenität.

Bisher konnten keine Materialien zur Verfügung gestellt werden, die diese Kriterien zufriedenstellend erfüllen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Material zur Verfügung zu stellen, das organische Farbstoffe fest gebunden enthält, den Anforderungen für Farbpigmente bzw. Materialien für die optische Datenspeicherung genügt und die genannten Nachteile nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein farbstoffbeladenes anorganisches Molekularsieb gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß mindestens ein wasserunlöslicher organischer Farbstoff mit einer Molekülgröße, die höchstens der Größe der Hohlräume des Molekularsiebs entspricht und größer ist als dessen freier Poredurchmesser, irreversibel in die Hohlräumstruktur des Molekularsiebs eingebaut ist.

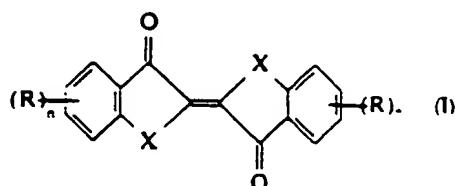
Unter den anorganischen Molekularsieben sind Zeolithe bevorzugt. Zu den bevorzugten Zeolithen zählen beispielsweise Zeolith X, Zeolith Y, Zeolith L, Mordenit, ZSM 5, ZSM 11, Offretit, Zeolith Omega, Zeolith B, 25M 34, 25M 39 und FU 1. Besonders bevorzugt sind Zeolithe vom Faujasith-Typ, wie Zeolith X und Zeolith Y.

Weitere geeignete anorganische Molekularsiebe sind beispielsweise Silicalite, wie Silicalit 1 und Silicalit 2, Alumophosphate (AlPO), wie AlPO₄-5, AlPO₄-11 und AlPO₄-14 und Siliciatuminiumphosphate (SAPO), wie SAPO 5, SAPO 11, SAPO 31, SAPO 34, SAPO 36, SAPO 37, SAPO 41 und SAPO 46, sowie metallmodifizierte Formen der genannten Molekularsiebe; die modifizierenden Metalle sind beispielsweise Mg, Fe, Co, Zn, Mn, Be, Ti und Ga.

Molekularsiebe, insbesondere Zeolithe und zeolithähnliche Materialien, sind durch ein System von Hohlräumen bestimmt. Die Zugänge zu diesen Hohlräumen, die Fenster oder Porenöffnungen genannt werden, bilden ein räumliches Sieb, dessen Maschenweiten von der chemischen Zusammensetzung und dem Strukturtyp der Molekularsiebe abhängen. Die Maschenweite oder Porengröße beträgt beispielsweise 0,3 – 0,5 nm für Zeolith A und 0,7 – 0,8 nm für Zeolith X und Y. Daten über Struktur, Hohlräum- und Porengröße von anorganischen Molekularsieben, insbesondere von Zeolithen und zeolithähnlichen Materialien, sind in den folgenden Druckschriften zusammengefaßt: D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use", John Wiley & Sons 1974; A. Dyer, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, 1988.

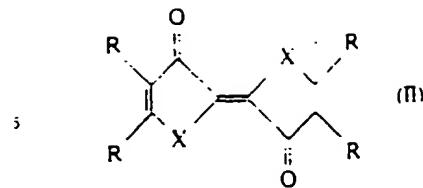
Im folgenden werden Beispiele für die wasserunlöslichen organischen Farbstoffe gegeben, die irreversibel in das erfindungsgemäße anorganische Molekularsieb eingebaut werden können:

- Indigo und indigoide Farbstoffe der allgemeinen Formel (I)

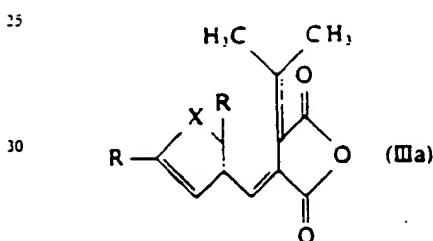
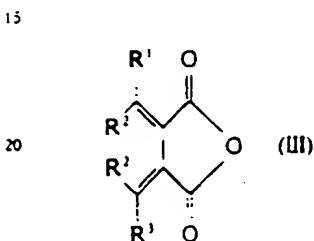


worin x NR, S, Se oder O bedeutet, n eine ganze Zahl von 1 – 4 ist und die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl mit 1 – 4 C-Atomen, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl mit 6 – 10 C-Atomen, Halogen, Amin, Monoalkylamin, Dialkylamin, Alkoxy und Thioalkyl bedeuten:

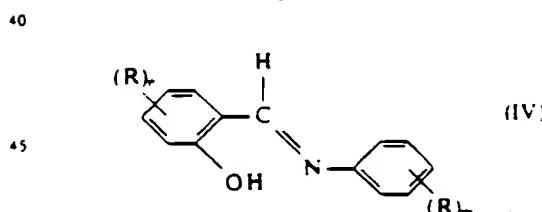
- tetrasubstituiertes Pyrrolindigo der allgemeinen Formel (II)



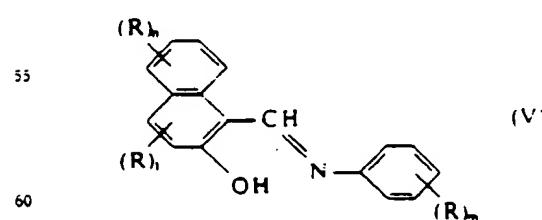
10 das in cis- oder trans-Konfiguration vorliegen kann und worin X und R definiert sind wie in Formel (I), oder die Reste R miteinander zu einem substituierten oder unsubstituierten Alkytring oder zu einem substituierten aliphatischen oder aromatischen Heterocyclus verbunden sein können:
 – Fulgide der allgemeinen Formel (III) oder (IIIa)



35 worin R¹ und R³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Methyl bedeuten. R² Methyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeutet; die Reste R gleich oder verschieden sein können und Methyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten und X O oder S ist.
 – Anile von Salicyaldehyden mit der allgemeinen Formel (IV)



50 worin n und R definiert sind wie in Formel (I) und m eine ganze Zahl ist von 1 – 5 ist:
 – Anile von o-Hydroxynaphthaldehyden mit der allgemeinen Formel (V)



65 worin R und n definiert sind wie in Formel (I), m eine ganze Zahl von 1 – 5 und 11 oder 2 ist.
 Eine den Hohlräumen der bevorzugten Zeolithe X und Y entsprechenden Molekülgröße, die jedoch über deren freiem Porendurchmesser liegt, weisen beispielsweise die der allgemeinen Formel (I) zuzuordnenden Farbstoffe
 Indigo, Thioindigo, 5,5'-Dichlor-7,7'-dimethylthioindigo, 5,5'-Dichlor-4,4'7,7'-tetramethylthioindigo.

5.5'-Dichlor-4,4'-dimethylthioindigo. 6,6'-Diethoxythioindigo. 5,5'-7,7'-Tetramethylthioindigo.
 Perinaphthothioindigo (10). Vat Scarlet G (16). Selenindigo. Oxindigo. Di-(N-methyl)indigo.
 Di-(N-ethyl)indigo und Di-(N-methy)-5,5'-7,7'-tetrabromindigo
 die der allgemeinen Formel (II) zuzuordnenden Farbstoffe
 Tetramethyipyrrolindigo. Tetramethylpyrrolthioindigo und Helidon Scarlet S.
 die der allgemeinen Formel (IIIa) zuzuordnenden Farbstoffe
 Aberochrom 540. Aberochrom 999. α - σ -Diphenylfulgid. α - σ -Nitrophenyl- σ -phenylfulgid.
 α -3,5-Dimethoxyphenyl- σ - σ -dimethylfulgid und α -3,4,5-Trimethoxyphenyl- σ - σ -dimethylfulgid.
 die der allgemeinen Formel (IV) zuzuordnenden Farbstoffe
 N-p-Methylsalicylidanilin. N-Salicylidanilin. N-Salicylidanilin. N-Salicylidanilin.
 N,N'-Disalicylidanilin. N,N'-Disalicylidanilin. N-Salicylidanilin.
 N-Salicylidanilin und N-Salicylidanilin
 und die der allgemeinen Formel (V) zuzuordnenden Farbstoffe
 N-(2-Hydroxy)-1-naphthylidenanilin. Ethyl-N-(2-hydroxy)-1-naphthyliden-p-aminobenzoat.
 N-(2-Hydroxy)-1-naphthyliden-p-anisidin. N-(1-Hydroxy)-2-naphthyliden-p-anisidin.
 Ethyl-N-(1-hydroxy)-2-naphthyliden-p-aminobenzoat und N-(1-Hydroxy)-1-naphthyliden-(p-brom)anilin
 auf. Bevorzugt sind Indigo und Thioindigo.
 Selenindigo. Oxindigo. Thioindigo und deren Derivate. sowie die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (III),
 (IV) und (V) können durch Einwirkung von Licht bestimmter Wellenlänge reversibel so verändert werden, daß
 sich ihre Lichtabsorptionseigenschaften ändern. Diese Reaktionen sind nachstehend beschrieben.
 Weitere Beispiele für erfundungsgemäß verwendete wasserunlösliche organische Farbstoffe, die irreversibel in
 ein anorganisches Molekularsieb eingebaut werden können, sind Tetraazazoporphyrine der allgemeinen Formel
 (VI). Phthalocyanine der allgemeinen Formel (VII). Naphthalocyanine der allgemeinen Formel (VIII). Porphyri-
 ne der allgemeinen Formel (IX) und Tetrabenazoporphyrine der allgemeinen Formel (X):

5

10

15

20

25

30

35

40

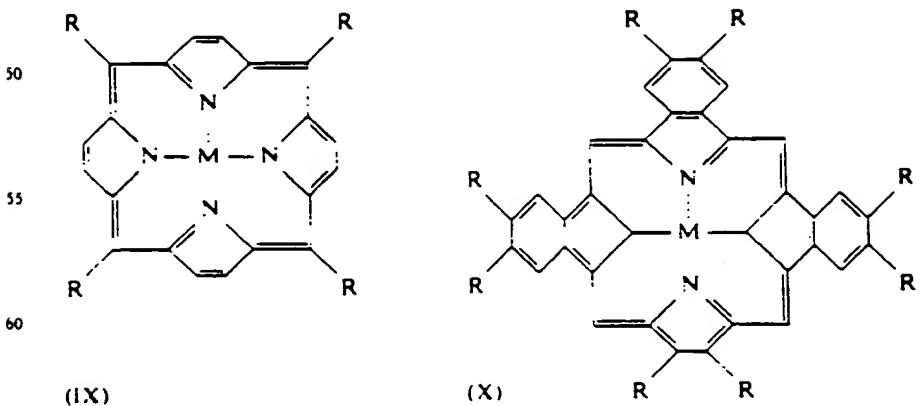
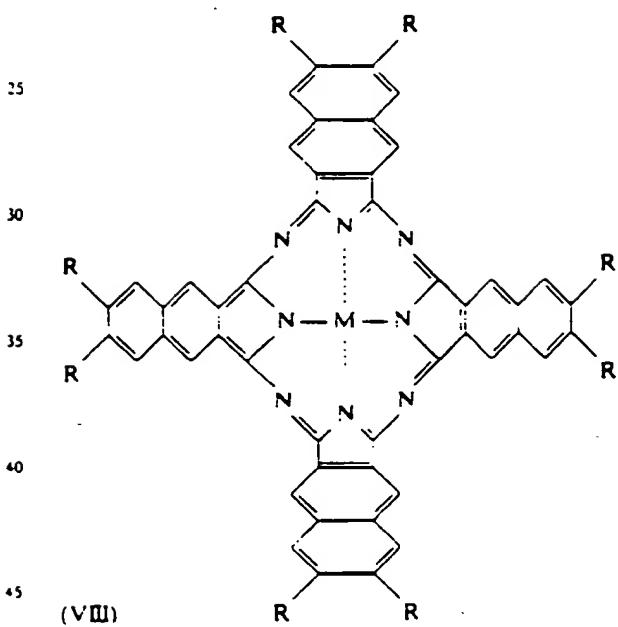
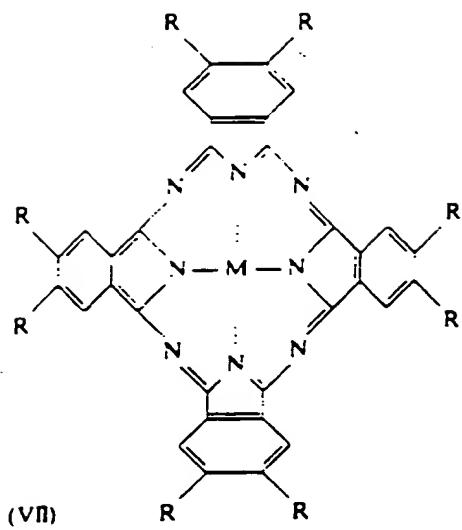
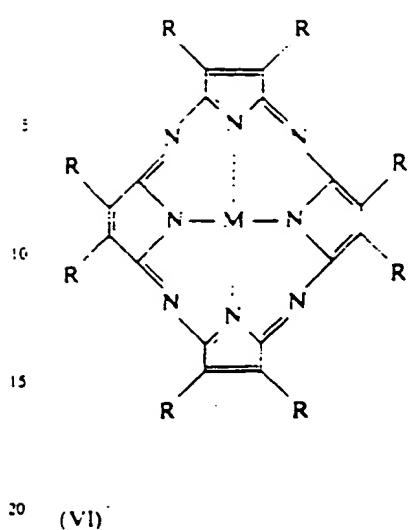
45

50

55

60

65



65

worin M beispielsweise 2 Wasserstoffatome, Zn(II), Co (II), Fe(II) oder Al(Cl) (III) bedeutet, und R Wasserstoff, verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen, vorzugsweise mit 1 – 6 C-Atomen, substituierte oder unsubstituierte Arylgruppen, vorzugsweise mit 6 – 10 C-Atomen, oder Gruppen bedeutet, die Heteroatome, wie O oder S

in Etheroder Thioethergruppen aufweisen.

Die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (VI) bis (X) weisen bevorzugt Absorptionsmaxima im nahen Infrarotspektralbereich (NIR) auf und können durch Lichteinwirkung bestimmter Wellenlängen irreversibel verändert werden. Bevorzugte Farbstoffe der allgemeinen Formeln (VI) bis (X) sind Metallkomplexe von

2.3.7.8.12.13.17.18-Oktahexylthiotetraazoporphyrin:

2.9.16.23-Tetrahexyphthalocyanin.

Tetrasulfophthalocyanin.

2.9.16.23-Tetra-(4-(N-methylpyridinium)oxy)phthalocyanin.

2.3.9.10.16.17.23.24-Oktabutoxyporphthalocyanin.

Tetra-2.3-(4-(N-methylpyridino))porphyrin:

5.10.15.20-Tetraphenylporphyrin.

5.10.15.20-Tetrasulfoporphyrin.

5.10.15.20-Tetra-(4-N-methylpyridinium)porphyrin:

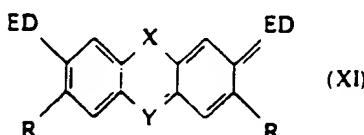
2.11.20.29-Tetra(4-methylpyridinium)naphthalocyanin.

2.11.20.29-Tetra-tert.-butylnaphthalocyanin und

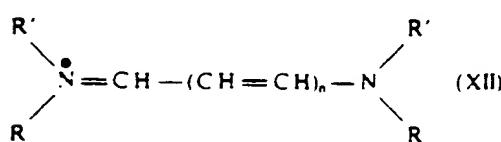
2.9.16.23-Tetra-tert.-butyltetrabenzoporphyrin.

Insbesondere bei der Verwendung von erfindungsgemäßen farbstoffbeladenen anorganischen Molekularsieben als optische Datenspeicher ist es zweckmäßig, daß zusätzlich zu wasserunlöslichen organischen Farbstoffen in das Molekularsieb noch wasserlösliche organische Farbstoffe eingebaut werden, wobei die Molekülgröße dieser wasserlöslichen organischen Farbstoffe höchstens dem freien Porendurchmesser des Molekularsiebs entspricht. Die wasserlöslichen organischen Farbstoffe sind vorzugsweise irreversibel in das Molekularsieb eingebaut.

In Molekularsieben mit anionischem Gitter, wie Zeolithen, sind bevorzugt wasserlösliche kationische organische Farbstoffe aus der Gruppe, umfassend Arylmethinfarbstoffe und deren Azaanaloge, Cyanin-Farbstoffe und kationische Azofarbstoffe, die den allgemeinen Formeln (XI) bis (XIV) entsprechen, eingebaut:



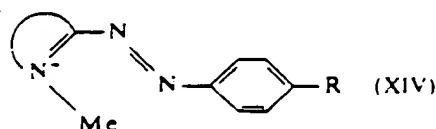
worin X CH, CR, S, O, N, NR oder NH bedeutet; Y O, H, NR⁺, NH⁺, CR oder CH bedeutet; die Gruppe = ED einen Elektronendonator, wie = NR₂, = NRH⁺, = NH₂ oder = O, bedeutet; und die Reste R gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit bis zu 6 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Gruppen Y, R und ED so gewählt werden, daß das resultierende Farbstoffmolekül kationisch ist:



worin n höchstens 2 ist. R und R' gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1–6 C-Atomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen bedeuten, oder worin R und R' miteinander verbunden sein können und mit dem N-Atom einen Heterocycus bilden:



worin die Gruppen Ar substituierte oder unsubstituierte Phenyl-, Pyridyl- oder Naphthylgruppen bedeuten, die gleich oder verschieden sein können und die Substituenten aus der Gruppe, umfassend H, —OR, —NO₂, -Halogen, -Alkyl, -NR₃ und -NR₂, so gewählt sind, daß das resultierende Farbstoffmolekül kationisch ist, wobei R für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1–6 C-Atomen steht:

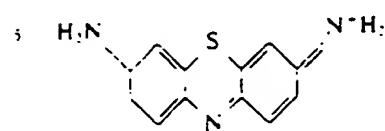


worin R eine Nitro- oder Dimethylaminogruppe und der Heterocycus ein substituierter oder unsubstituierter fünf- oder sechsgliedriger Stickstoff- oder Schwefel-Heterocycus ist.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Farbstoffe der allgemeinen Formeln (XI), (XII) und (XIII) sind die

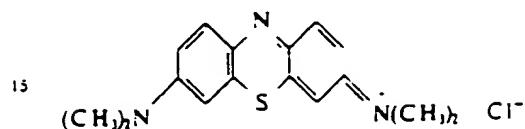
unter die allgemeine Formel (XI) fallenden Farbstoffe Azur A. Azur B. Azur C. Mauvein. Basic Blue 4.

Thionin



10

Methylenblau



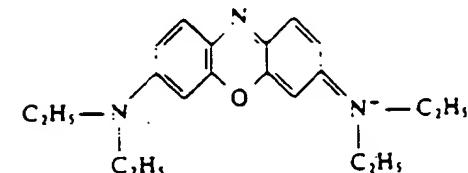
20

Pyronin G und

25

Basic Blue 3

30



35

die unter die allgemeine Formel (XII) fallenden Farbstoffe

40

45

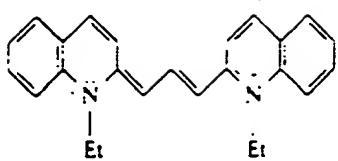
50

55

60

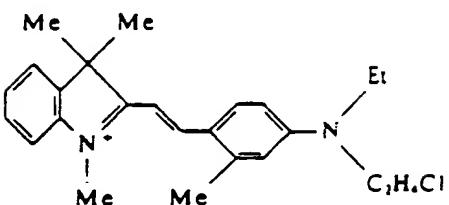
65

Pinacyanol



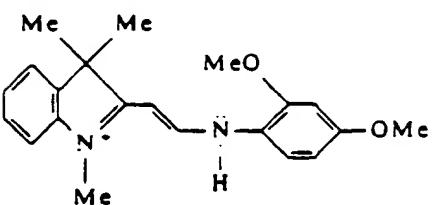
5

Basic Violet 7



10

Basic Yellow 11



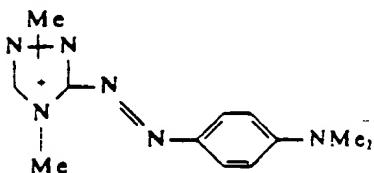
15

20

25

30

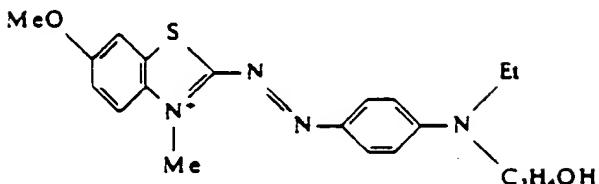
Basic Red 22



35

40

Basic Blue 41



45

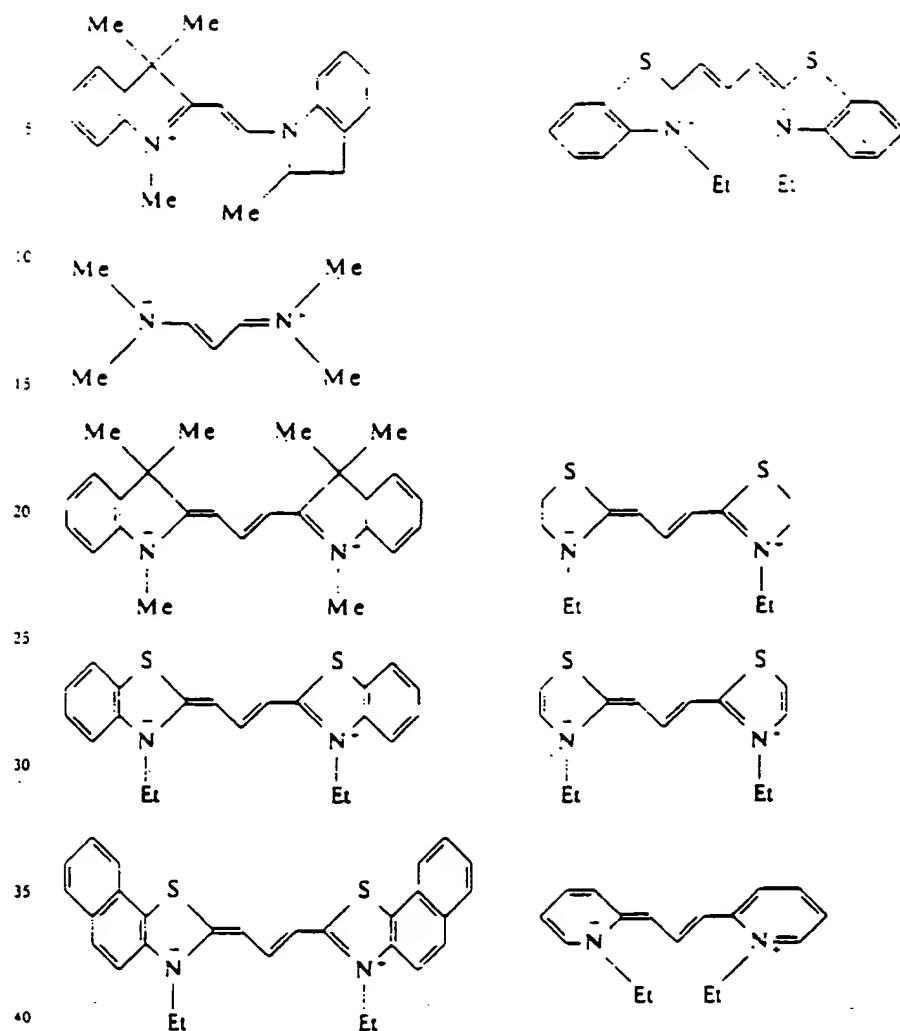
50

und die Farbstoffe mit den folgenden Strukturen:

55

60

65



die unter die allgemeine Formel (XIII) fallenden Farbstoffe

2-Methoxyazobenzol, 2-Hydroxyazobenzol, 3-Methylazobenzol, 3-Nitroazobenzol, 3-Methoxyazobenzol.

45 3-Hydroxyazobenzol, 4-Fluorazobenzol, 4-Methylazobenzol, 4-Carbomethoxyazobenzol, 4-Methoxyazobenzol.

4-Dimethylaminoazobenzol, 4-Aminoazobenzol, 4-N(CH₃)₂-azobenzol, 4'-Phenyl-4-dimethylaminoazobenzol.

4'-Hydroxy-4-dimethylaminoazobenzol, 4,4'-Bis(dimethylamino)azobenzol, 2-Methyl-4-hydroxyazobenzol.

4'-Methyl-4-hydroxyazobenzol, 2,6-Dimethyl-4-hydroxyazobenzol, 2,2',4',6'-Tetramethyl-4-hydroxyazobenzol.

2,2',4',6,6,6-Pentamethyl-4-hydroxyazobenzol, 4'-Chlor-4-hydroxyazobenzol, 2,4'-Dichlor-4-hydroxyazobenzol.

2,2',4',6'-Tetrachlor-4-hydroxyazobenzol, 2,2'-Dimethoxyazobenzol, 3,3'-Dimethylazobenzol.

4,4'-Dimethylazobenzol, 4-Nitro-4'-methoxyazobenzol, 2-Hydroxy-3-methylazobenzol, 1,4-Diphenylazobenzol.

4,4'-Diphenylazobenzol, 2,2'-Azopyridin, 3,3'-Azopyridin, 4,4'-Azopyridin, 2-Phenylazopyridin.

3-Phenylazopyridin, 1-Phenylazonaphthalin, 1,1'-Azonaphthalin, 1,2'-Azonaphthalin und 2,2'-Azonaphthalin.

sowie die unter die allgemeine Formel (XIV) fallenden Diazahemicyaninfarbstoffe, in denen RN(CH₃)₂ ist und

der Heterocycius Tetrazol, Imidazol-2, 1,2,4-Triazol-2, Indazol-3, Pyridin-2, 5-Methyl-1,3,4-thiadiazol-2, Chino-

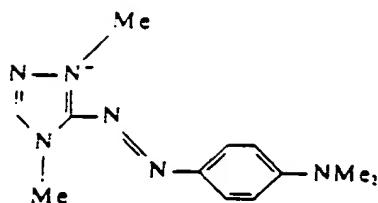
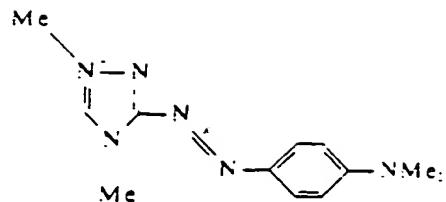
lin-2, Thiazol-2, Benzothiazol-2, 3-Methyl-isothiazol-5, 8-Naphthothiazol-2 oder Benzoisothiazol-3 ist, oder in

denen RNO₂ ist und der Heterocycius 6-Methoxybenzothiazol-2 ist, und die unter die allgemeine Formel (XIV)

fallenden Farbstoffe mit folgenden Strukturen:

60

65



15

Aus dieser Gruppe von kationischen Farbstoffen sind Methylenblau, Thionin und Pyronin G besonders bevorzugt.

20 In Molekularsieben mit kationischem Gitter, wie SAPO, sind bevorzugt anionische Farbstoffe eingebaut.

Die Farbstoffbeladung der erfundungsgemäßen anorganischen Molekularsiebe liegt vorzugsweise im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-4} mol Farbstoff pro g Molekularsieb und insbesondere bei ca. 10^{-5} mol Farbstoff pro g Molekularsieb, bezogen auf die Gesamtfarbstoffmenge.

25 Die erfundungsgemäßen farbstoffbeladenen anorganischen Molekularsiebe lassen sich über Templatzsynthesen herstellen. Templatz, wie organische Amine, Ammoniumverbindungen, Immine und Imminiumverbindungen, sind Substanzen, die in der Synthese als molekulare Schablonen wirken und mit deren Hilfe es möglich ist, in einer festen Matrix Hohlräume in molekularen Dimensionen abzubilden. In dem erfundungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Amine, wie Triethylamin und Triethanolamin, verwendet.

30 Bevorzugt werden Zeolithe und zeolithähnliche Molekularsiebe über Templatzsynthesen hergestellt. Eine Übersicht über die für die Synthese der einzelnen Zeolithe bzw. zeolithähnlichen Molekularsiebe geeigneten Templatz ist in D.W. Breck "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use", John Wiley & Sons (1974), angegeben.

35 Das Prinzip der Templatzsynthese von Molekularsieben wird im folgenden am Beispiel eines Zeolithen X näher erläutert:

40 Eine wässrige Aluminatlösung, eine Natronwasserglaslösung und das Templat werden miteinander verrührt und nach erfolgter Gelbildung Impfkristalle zugesetzt. Nach Beendigung des Kristallwachstums werden die Zeolithkristalle abfiltriert, mit Wasser pH-neutral gewaschen und getrocknet.

45 Wird gemäß dem erfundungsgemäßen Verfahren mindestens ein wasserunlöslicher organischer Farbstoff in dem Templat bzw. zusammen mit einem Templat in einem geeigneten organischen Lösungsmittel gelöst, so gelingt es, gezielt Farbstoffe in die Hohlräumstruktur der anorganischen Molekularsiebe, insbesondere der Zeolithe, einzubauen. Man erhält nach Beendigung des Kristallwachstums gefärbte Molekularsiebe, insbesondere Zeolithe, die ebenfalls abfiltriert, mit Wasser pH-neutral gewaschen und getrocknet werden. Anschließend werden diese gefärbten Molekularsiebe mit einem Lösungsmittel in dem sich der eingesetzte Farbstoff gut löst, extrahiert, um überschüssigen, d. h. nicht eingebauten, Farbstoff zu entfernen. Man erhält so mit wasserunlöslichen organischen Farbstoffen gefärbte Zeolithe, die in Lösung keinen Farbstoff mehr abgeben können.

50 Es ist möglich, mehrere wasserunlösliche organische Farbstoffe gleichzeitig in dem Templat bzw. zusammen mit dem Templat in einem geeigneten organischen Lösungsmittel zu lösen und in das anorganische Molekularsieb einzubauen. Die Gesamtkonzentration an wasserunlöslichem Farbstoff in dem Templat bzw. in der templat-haltigen Lösung beträgt vorzugsweise 10^{-1} bis 10^{-6} mol/L.

55 Geeignete organische Lösungsmittel, in denen das Templat und der Farbstoff gelöst werden können, sind beispielsweise Pyridin, Glykole, Glycerin, DMSO, DMF und N-Methylpyrrolidon (NMP). Die Menge von Farbstoff und Lösungsmittel zusammen beträgt vorzugsweise ungefähr 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Templat.

60 Die erfundungsgemäßen farbstoffbeladenen Molekularsiebe, die wie oben beschrieben erhalten werden, können mit mindestens einem wasserlöslichen organischen Farbstoff beladen werden, indem sie mit einer wässrigen Lösung mindestens eines wasserlöslichen organischen Farbstoffs behandelt werden, dessen Molekülgröße höchstens dem freien Porendurchmesser des Molekularsiebs entspricht. Um auch hier die Farbstoffe fest an das Molekularsieb zu binden, sollten Molekularsiebe mit anionischem Gitter vorzugsweise mit wässrigen Lösungen kationischer Farbstoffe, insbesondere der allgemeinen Formein (XI) bis (XIII), umgesetzt werden. Molekularsiebe mit kationischem Gitter werden vorzugsweise mit wässrigen Lösungen anionischer Farbstoffe umgesetzt.

65 Durch die Behandlung von Molekularsieben mit wässrigen Lösungen von wasserlöslichen organischen Farbstoffen, deren Molekülgröße höchstens dem Porendurchmesser des Molekularsiebs entspricht, dringen die Farbstoffmoleküle in die äußeren Poren des Molekularsiebs ein und werden über ionische Bindungen fest gebunden. Die Konzentration der wässrigen Lösung des wasserlöslichen organischen Farbstoffs liegt vorzugsweise bei einer Gesamtkonzentration an Farbstoff an 10^{-1} bis 10^{-6} mol/L.

70 Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhaltenen anorganischen Molekularsiebe, insbesondere die Zeolithe, besitzen einheitliche Kristallinität und Rauhigkeit und weisen üblicherweise eine Teilchengröße von 1

bis 20 um auf. Sie finden auf unterschiedlichen technischen Gebieten Anwendung.

Durch das erfundungsgemäßen Verfahren können aus organischen Färbemitteln nichtblutende deckende Pigmente erhalten werden, wobei die Farbtiefe über die angebotene Farbstoffmenge reguliert werden kann. Die als Pigmente einsetzbaren erfundungsgemäßen farbstoffbeladenen anorganischen Molekularsiebe enthalten nur einen Bruchteil des Farbstoffes, der sonst für ein Pigment benötigt wurde.

Herkömmliche Pigmente haben aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen sehr unterschiedliche spezifische Gewichte. Setzt man diese in Farben und Lacken ein, kann es, insbesondere bei Mischfarben und -lacken, zu einer teilweisen Entmischung der Farbe kommen, wenn sich die Pigmente sehr unterschiedlich absetzen. Farb- und Lackadditive, die das Absetzen verhindern, sind jedoch nur beschränkt anwendbar, da sie andere Farb- und Lackeigenschaften negativ beeinflussen.

Bei der Herstellung von Pigmenten aus verschiedenfarbigen erfundungsgemäßen farbstoffbeladenen Molekularsieben zeigt sich aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Zusammensetzungen – organischer Farbstoff vorzugsweise in einem Alumosilikat- oder Siliciumaluminophosphatgerüst – der einzelnen Molekularsiebe, ihrer einheitlichen Größe und ihren ähnlichen spezifischen Gewichten bei der Sedimentation kein Entmischen. Die Einkapselung des Farbstoffs in dem Wirtsgitter erhöht die Beständigkeit der Pigmente gegenüber anderen Farbbestandteilen und verhindert ein Ausbluten des organischen Farbstoffes. Dabei können in den Farben und Lacken beliebige Lösungsmittel, die das Molekularsiebgerüst nicht angreifen, eingesetzt werden. Im Falle monodisperser Verteilung des Farbstoffes im Wirt werden neue Materialien zur Verfügung gestellt, deren Eigenschaften zwischen gelösten und kristallinen Farbstoffen liegen.

Die erfundungsgemäßen farbstoffbeladenen anorganischen Molekularsiebe sind darüber hinaus ungiftig, da die Farbstoffe fest in dem Wirtsgitter gebunden sind. Sie sind deshalb hervorragend geeignet, Schwermetallpigmente in Farben und Lacken zu ersetzen.

Die erfundungsgemäßen farbstoffbeladenen anorganischen Molekularsiebe können auch in Kunststoffen aller Art als Pigmente eingesetzt werden und sind ein ungiftiger Ersatz für Schwermetallpigmente, ohne daß die Kunststoffe an Farbrillanz verlieren.

Durch die geringen enthaltenen Farbstoffmengen (vorzugsweise 10^{-6} bis 10^{-4} mol Farbstoff pro g Molekularsieb) sind die erfundungsgemäßen farbstoffbeladenen Molekularsiebe sehr kostengünstig herzustellen.

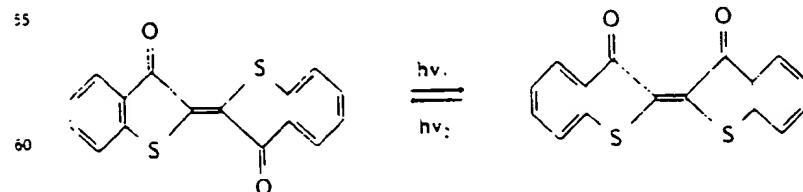
Je nach Wahl des eingebauten organischen Farbstoffs können die erfundungsgemäßen farbstoffbeladenen anorganischen Molekularsiebe auch als Materialien für die optische Datenspeicherung dienen.

Sind die in ein anorganisches Molekularsieb eingebauten Farbstoffe durch Licht definierter Wellenlänge denaturierbar, so läßt sich das erfundungsgemäße farbstoffbeladene anorganische Molekularsieb für irreversible Datenspeicherung (WORM-Speicher) nutzen. Praktisch alle großtechnisch hergestellten Farbstoffe mit Absorptionen zwischen 400 und 700 nm sind für die optische Datenspeicherung zur Zeit jedoch von untergeordnetem Interesse, da sie keine oder nur geringe Absorption im nahen Infrarotbereich (NIR), der durch billige Diodenlaser erreicht wird, aufweisen. In den letzten Jahren hat die Zahl der NIR-Farbstoffe stark zugenommen. Unter diesen sind Komplexfarbstoffe, wie Tetraazoporphyrrine, Phthalocyanine, Haphthalocyanine, Porphyrine und Tetrabenzoporphyrine der allgemeinen Formeln (VI) bis (X), bevorzugt.

Der Vorteil der als WORM-Speicher eingesetzten erfundungsgemäßen farbstoffbeladenen anorganischen Molekularsiebe gegenüber herkömmlichen WORM-Farbstoffspeichern liegt in der Nutzung des "Spacer-Effekts" von Zeolithen, durch den radikalische und andere Reaktionen zwischen Farbstoffmolekülen unterbunden werden, und in der Möglichkeit der "Mehrfachbeladung" von Molekularsieben mit Farbstoffen. Durch eine derartige Mehrfachbeladung der Molekularsiebe mit Farbstoffen, die Licht unterschiedlicher Wellenlänge absorbieren, wird bei gleichem Platzangebot eine höhere Speicherdicthe erreicht. Es wird dann jedoch auch für jeden Farbstoff ein eigener Laser zum Beschreiben bzw. Lesen benötigt.

Sind photochrome Farbstoffsysteme, wie Thioindigo und/oder Azobenzole, erfundungsgemäß irreversibel in anorganische Molekularsiebe eingebaut und ist bei diesen Systemen beim Bestrahlen mit Licht geeigneter Wellenlänge eine reversible Veränderung im Molekül zu beobachten, wie eine Konformationsänderung, eine cis/trans-Isomerie, eine Tautomerie oder eine Valenzisomerie, die zu einer detektierbaren Änderung des Absorptionsmaximums führt, so können diese Materialien zur reversiblen Datenspeicherung (EDRAW-Speicher) eingesetzt werden. Die beschriebene Veränderung im Farbstoffmolekül kann durch Licht einer anderen Wellenlänge wieder rückgängig gemacht werden. Das System ist demnach reversibel.

Die Konformationsänderung läuft bei Thioindigo (und Thioindigoderivaten) nach folgender Reaktionsgleichung ab:

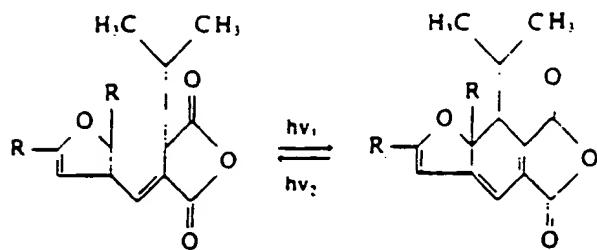


Bei Thioindigo verschieben sich die Absorptionsmaxima beispielsweise von ca. 545 nm zu ca. 485 nm, was eine Verschiebung um ca. 60 nm bedeutet. Für Thioindigoderivate liegen die Verschiebungsdifferenzen in derselben Größenordnung. Eine Übersicht ist in "Colour Index" Bd. 4, S. 502/503, 3. Auflage (1975) angegeben.

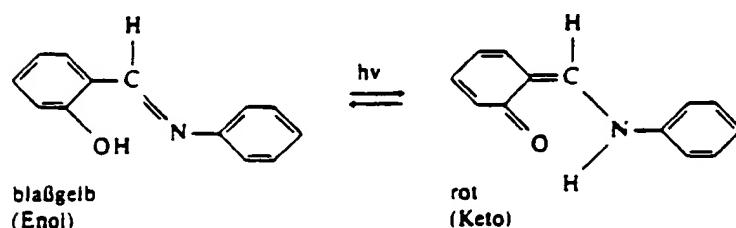
Bei Azobenzolen beobachtet man eine Drehung um die N = N-Doppelbindung.

Bei Fulgiden der allgemeinen Formel (III) läuft reversibel durch Einwirkung von Licht verschiedener Wellen-

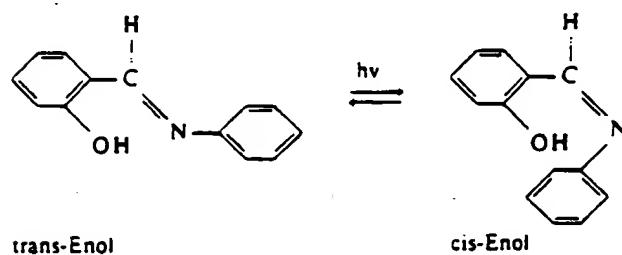
lässt die folgende Ringschluß-/Ringöffnungsreaktion ab:



Eine lichtinduzierte Tautomerie beobachtet man bei den Verbindungen der allgemeinen Formeln (IV) und (V), exemplarisch dargestellt anhand der tautomeren Gleichgewichtsreaktion von N-Salicylideneanilin:

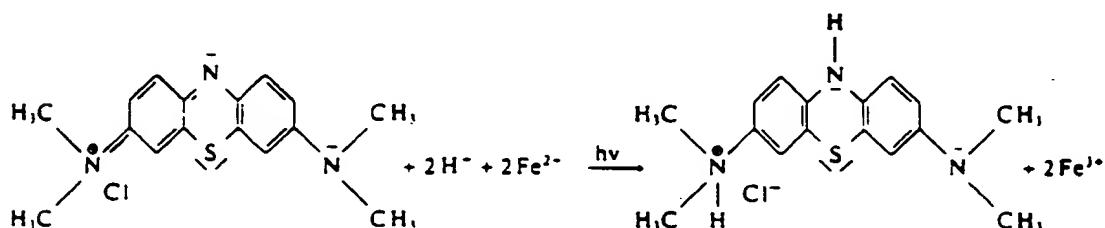


Bei diesen Verbindungen kann jedoch auch eine photochemische trans/cis-Isomerie der Enolform beobachtet werden:



Andere Methoden zur reversiblen Datenspeicherung in EDRAW-Speichern sind "Photochemical and Spectral Hole Burning" (W.E. Moerner, Journal of Molecular Electronics, 1, 55 – 71 (1985)) oder die Speicherung über Photoredoxsysteme. Auch für diese Möglichkeiten können die erfindungsgemäßen farbstoffbeladenen anorganischen Molekularsiebe genutzt werden.

Methylenblau kann zum Beispiel als Photoredoxsystem eingesetzt werden. Wird ein mit Methylenblau beladenes Molekularsieb mit einer $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Lösung behandelt, so besteht mittels folgender Reaktion



die Möglichkeit zur reversiblen Datenspeicherung (die Leukoform ist farblos). Eine bevorzugte Ausführungsform für einen EDRAW-Speicher stellt ein Zeolith X oder Zeolith Y dar, der Thioindigo als wasserunlöslichen Farbstoff enthält, mit Methylenblau als kationischem Farbstoff beladen ist und mit einer $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Lösung behandelt wurde.

Eine andere bevorzugte Ausführungsform für den EDRAW-Speicher stellt ein eisenmodifizierter Zeolith X oder Y, der Eisenionen im Gitter enthält, dar, der Thioindigo als wasserunlöslichen Farbstoff enthält und mit Methylenblau als kationischem Farbstoff beladen ist.

Die erfindungsgemäßen farbstoffbeladenen anorganischen Molekularsiebe, die als Materialien für die opti-

sche Datenspeicherung verwendet werden, werden vorzugsweise in ein Trägermaterial eingebettet. Als Trägermaterialien sind beispielsweise die folgenden Polymere geeignet: Polycarbonate, Polymethylmethacrylate, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Polyacrylate, Polyvinylalkohole, Celluloseacetate und Celluloseether.

5 Geeignete Lichtquellen für die optische Datenspeicherung sind für WORM- und EDRAW-Speicher beispielsweise Laser oder Xe-Lampen mit Interferenzfilter.

Anorganische Molekulsiebe und insbesondere Zeolithe werden allen eingangs genannten Anforderungen an den Wirt für Farbstoff-Optospeicher in besonders hohem Maße gerecht. Anorganische Molekulsiebe und insbesondere Zeolithe sind gegenüber angeregten, radikalischen Farbstoffmolekülen chemisch inert. Der Spacereffekt durch räumlich getrennte Verankerung von einzelnen Farbstoffmolekülen in den Käfigen des Molekulsieb- bzw. Zeolith-Hohlraumsystems verhindert gegenseitige reaktive Wechselwirkungen und führt deshalb zu einer höheren Stabilität der optischen Datenspeicher. Weitere Vorteile dieser Speichermaterialien gegenüber den herkömmlichen sind folgende:

- 15 – Stabilität und Inertheit des Trägers:
- gute Signal-/Rauschverhältnisse trotz niedriger Beladung, bedingt durch die hohen molaren Extensionskoeffizienten der Farbstoffe
- geringe Lichtintensitäten für den Schreib- und Lesevorgang, bedingt durch die hohen molaren Extensionskoeffizienten der Farbstoffe (Es werden demnach nur noch Laser geringerer Energie benötigt, die kostengünstig verfügbar sind und durch die lokale Überhitzungen vermieden werden, die in herkömmlichen Speichern die Lebensdauer herabsetzen. Die Energien für Laser, die in Zusammenhang mit den erfundsgemäßen farbstoffbeladenen Molekulsieben eingesetzt werden, betragen 1 bis 50 mW. In herkömmlichen Systemen werden dagegen Laser mit einer durchschnittlichen Energie von ca. 100 mW für Schreibvorgänge eingesetzt):
- 20 – Vervielfachung der Speicherkapazität durch Mehrfachbeladung des Materials mit Farbstoffen unterschiedlicher Absorptionsmaxima bei gleichem Platzbedarf (vorzugsweise 1 bis 10 µm):
- gleichzeitiges Schreiben und Lesen bei verschiedenen Wellenlängen, d. h. Erniedrigung der Zugriffszeit und Erhöhung der Datentransferrate, durch Mehrfachbeladung des Materials mit Farbstoffen unterschiedlicher Absorptionsmaxima bei gleichem Platzbedarf (vorzugsweise 1 bis 10 µm).

30 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

35 Lösung A:

Zur Herstellung eines Zeolithen NaX mit einem Verhältnis Si/Al = 1.1 werden 13.65 g Al(OH)₃ und 10 g NaOH in 100 ml Wasser gelöst.

Dieser Ansatz (Lösung A) wird geteilt und in den Umsetzungen in Beispiel 2 und 3 zur Synthese gefärbter 40 Zeolithe eingesetzt.

Lösung B

45 32 g Natronwasserglas (DAB6, Fa. Merck) werden unter Rühren mit 600 ml Wasser verdünnt.

Dieser Ansatz (Lösung B) wird geteilt und in den Umsetzungen in Beispiel 2 und 3 zur Synthese gefärbter Zeolithe eingesetzt.

Beispiel 2

50 Zur Herstellung einer 10⁻³ molaren Lösung werden 0.0148 g Thioindigo in 50 ml TEA (Triethanolamin) gelöst. Diese Lösung wird in 300 ml Lösung B eingerührt und bei 25°C homogenisiert. Anschließend werden unter starkem Rühren 50 ml Lösung A zugesetzt. Nachdem sich ein Gel gebildet hat (nach ca. 10 bis 30 min), werden 0.5 g Impfkristalle (Zeolith NaX, Union Carbide) eingerührt. Tritt verzögerte Gelbildung auf, werden die Impfkristalle nach 40 bis 60 min zugesetzt. Der Ansatz wird zur Kristallisation in einer Polyethylenflasche 2 bis 4 Wochen bei 80°C stehen gelassen. Die Kristallbildung ist abgeschlossen, wenn sich die gebildete feste Phase nicht weiter absetzt.

55 Der gebildete farbige Zeolith wird abfiltriert, mit Wasser pH-neutral gewaschen und getrocknet. Anschließend wird der farbige Zeolith in einer Soxhletapparatur so lange (2 bis 48 h) mit Ethanol extrahiert, bis die überstehende Lösung farblos ist und somit an der Oberfläche kein physisorbierter Farbstoff mehr vorhanden ist.

60 Der erhaltene rot gefärbte Zeolith (NaX) wird getrocknet und kann anschließend über einer gesättigten KCl-Lösung bis zum gewünschten Maß gewaschen werden.

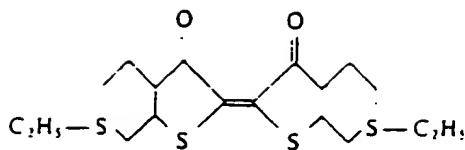
Das erhaltene Material ist feinkristallin mit einer Teilchengröße von 1 – 20 µm.

Beispiel 3

65 Die Umsetzung erfolgt wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch mit dem Unterschied, daß zur Herstellung einer 10⁻³ molaren Lösung von 0.020 g Helidon Scarlet S in 50 ml TEA gelöst werden.

Als Produkt erhält man einen gelb-orange gefärbten Zeolith NaX als feinkristallines Material. Helidon Scarlet

S:



Beispiel 4

Die Umsetzung erfolgt, wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch mit dem Unterschied, daß zusätzlich zu dem Thioindigo Methylenblau in der Reaktionslösung gelöst und in den Zeolithen X mit eingebaut wird. Die Konzentration des Methylenblaus in Lösung wird, wie in Tabelle 1 gezeigt, variiert.

Tabelle 1

Konzentration des Methylenblaus [mol/l]	erzielte Farbe
10^{-2}	tieflau
10^{-3}	dunkelblau
10^{-4}	blauviolett
10^{-5}	hellblauviolett
10^{-6}	hellblau mit Rotstich

Beispiel 5

Die Umsetzung erfolgt, wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch mit dem Unterschied, daß 0.31 mg (10^{-6} mol) H₂-Phthalocyanin in 50 ml TEA gelöst werden.

Als Extraktionslösungsmitte wird Methylenchlorid verwendet.

Als Produkt erhält man einen schwach farbig schimmernden Zeolithen. Absorptionsmaxima des eingebauten Farbstoffs liegen bei ca. 746, 773 und 835 nm.

Beispiele 6 und 7

Die Umsetzung erfolgt wie in Beispiel 5 beschrieben, jedoch mit dem Unterschied, daß Fe(II)-Phthalocyanin oder Co(II)-Phthalocyanin in Pyridin mit einer Konzentration von 10^{-5} mol/l gelöst werden und 1 Gew.-% dieser Lösung (bezogen auf TEA) dem TEA beigemischt werden.

Ein Absorptionsmaximum des eingebauten eisenhaltigen Farbstoffs liegt bei ca. 774 nm, ein Absorptionsmaximum des eingebauten cobalthaltigen Farbstoffs bei ca. 782 nm.

Beispiel 8

2 g des mit Thioindigo gefärbten Zeolithen aus Beispiel 2 und 25 ml einer 10^{-3} molaren wäßrigen Lösung von Methylenblau werden bei 25°C 2 Tage konstant geschüttelt. Der gefärbte Zeolith wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wird der farbige Zeolith in einer Soxhletapparatur so lange (2–48 h) mit Ethanol extrahiert, bis die überstehende Lösung farblos ist und somit an der Oberfläche kein physisorbiertes Farbstoff mehr vorhanden ist. Das erhaltene Material wird getrocknet und kann anschließend über einer wäßrigen KCl-Lösung bis zum gewünschten Maß gewässert werden.

Beispiel 9

0.5 Zeolith werden mit 45 ml einer 0.15 molaren FeSO₄-Lösung unter Stickstoffspülung ca. 1 h lang geschüttelt. Hierbei wird ständig Stickstoff in die Suspension eingeleitet. Anschließend wird der Zeolith mit sauerstofffreiem, frisch destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Durch Variation des Sauerstoffangebotes kann das Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis beeinflußt werden.

Patentansprüche

1. Farbstoffbeladenes anorganisches Molekularsieb, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein wasserunlöslicher organischer Farbstoff mit einer Molekülgröße, die höchstens der Größe der Hohlräume des Molekularsiebes entspricht und größer ist als dessen freier Poredurchmesser, irreversibel in die Hohlräumstruktur des Molekularsiebs eingebaut ist.
2. Molekularsieb nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekularsieb aus Zeolithen und zeolithähnlichen Materialien gewählt ist.
3. Molekularsieb nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserunlösliche organische

Farbstoff aus der Gruppe, umfassend indigo, indigoide Farbstoffe, Fuigide, Azofarbstoffe und Anile von Salicyaldehyden und o-Hydroxynaphthaldehyden gewählt ist.

4. Molekularsieb nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserunlösliche organische Farbstoff durch Lichteinwirkung irreversibel verändert werden kann und mindestens ein Farbstoff aus der Gruppe, umfassend Tetraazoporphyrine, Phthaiocyanine, Naphthaiocyanine, Porphyrine und Tetraabenzoporphyrine, ist, der auch als Metallkomplex vorliegen kann.

5. Molekularsieb nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens ein wasserlöslicher organischer Farbstoff, dessen Molekülgöße höchstens dem freien Poredurchmesser des Molekularsiebs entspricht, in die Hohlräumstruktur des Molekularsiebs eingebaut ist.

6. Molekularsieb nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche organische Farbstoff ein Kationenfarbstoff aus der Gruppe, umfassend Arylmethinfarbstoffe und deren Azaanaloge, Cyanin-Farbstoffe und kationische Azofarbstoffe, ist.

7. Molekularsieb nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt an organischem Farbstoff im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-4} mol Farbstoff pro g Molekularsieb liegt.

8. Molekularsieb nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß das farbstoffbeladene Molekularsieb in ein Trägermaterial eingebettet ist.

9. Verfahren zur Herstellung eines farbstoffbeladenen anorganischen Molekularsiebs nach einem der Ansprüche 1 bis 8, in einer Templatzsynthese, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein wasserunlöslicher organischer Farbstoff, dessen Molekülgöße höchstens der Größe der Hohlräume des zu synthetisierenden Molekularsiebs entspricht und größer ist als dessen freier Poredurchmesser, und der in einem Templat oder zusammen mit einem Templat in einem geeigneten organischen Lösungsmittel gelöst vorliegt, während der Templatzsynthese des Molekularsiebs in dieses eingebaut wird, und das erhaltene farbige Molekularsieb anschließend gegebenenfalls mit einer wäßrigen Lösung mindestens eines wasserlöslichen organischen Farbstoffs behandelt wird, dessen Molekülgöße höchstens dem freien Poredurchmesser des Molekularsiebs entspricht.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Templat aus der Gruppe, umfassend organische Amine, Ammoniumverbindungen, Imine und Imminiumverbindungen, gewählt ist.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserunlösliche Farbstoff in einer Konzentration von 10^{-1} bis 10^{-6} mol pro 1 Templat eingesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung des wasserlöslichen Farbstoffs eine Konzentration von 10^{-1} bis 10^{-6} mol/l aufweist.

13. Verwendung des farbstoffbeladenen anorganischen Molekularsiebs nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Pigment.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment in Farben, Lacken und Kunststoffen eingesetzt wird.

15. Verwendung des farbstoffbeladenen anorganischen Molekularsiebs nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Material für die optische Datenspeicherung.

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Datenspeichermaterial vom WORM-Typ ist.

17. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Datenspeichermaterial vom EDRAW-Typ ist.

45

50

55

60

65